

See English Equivalent US 5,945,471

## COMPOSITE CURED SILICONE POWDER AND PRODUCTION THEREOF

**Patent number:** JP9208709  
**Publication date:** 1997-08-12  
**Inventor:** SASAKI ATSUSHI; MORITA YOSHIJI  
**Applicant:** DOW CORNING TORAY SILICONE  
**Classification:**  
- **international:** C08J3/12; C08L83/04  
- **european:**  
**Application number:** JP19960335021 19961128  
**Priority number(s):** JP19960335021 19961128; JP19950336111 19951130

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP9208709

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a composite cured silicone powder, having excellent fluidity and water repellency and useful as an additive, etc., to a dye, etc., by mixing a specific cured silicone powder with an inorganic powder under mechanical shearing. **SOLUTION:** This composite cured silicone powder is obtained by mixing (A) a cured silicone powder (preferably a silicone rubber powder), having 0.1-500 $\mu$ m average particle diameter and containing an uncross-linked oil [preferably a silicone oil contained in an amount of 0.5-80wt.% in the component (A)] with (B) an inorganic fine powder and coating the surface of the component (A) with the component (B). A metallic oxide fine powder, e.g. an amorphous silica fine powder having  $\geq 10\text{m}^2/\text{g}$  specific surface area is preferably used as the component (B).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208709

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	CFH		C 0 8 J 3/12	CFHA
// C 0 8 L 83:04				

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-335021	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月28日	(72) 発明者	佐々木 淳 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社研究開発 本部内
(31) 優先権主張番号	特願平7-336111	(72) 発明者	森田 好次 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社研究開発 本部内
(32) 優先日	平7(1995)11月30日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 複合硬化シリコン粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた流動性および撥水性を有する複合硬化シリコン粉末、およびこの複合硬化シリコン粉末を製造する方法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が0.1~500μmであり、非架橋のオイルを含有する硬化シリコン粉末の表面が無機質微粉末により被覆されていることを特徴とする複合硬化シリコン粉末、および平均粒子径が0.1~500μmであり、非架橋のオイルを含有する硬化シリコン粉末を機械的剪断下で無機質微粉末と混合することを特徴とする、上記複合硬化シリコン粉末の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、非架橋のオイルを含有する硬化シリコン粉末の表面が無機質微粉末により被覆されていることを特徴とする複合硬化シリコン粉末。

【請求項2】 非架橋のオイルがシリコンオイルであることを特徴とする、請求項1記載の複合硬化シリコン粉末。

【請求項3】 硬化シリコン粉末中の非架橋のオイルの含有量が $0.5 \sim 80$ 重量%であることを特徴とする、請求項1記載の複合硬化シリコン粉末。

【請求項4】 無機質微粉末が金属酸化物微粉末であることを特徴とする、請求項1記載の複合硬化シリコン粉末。

【請求項5】 無機質微粉末の比表面積が $10 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする、請求項1記載の複合硬化シリコン粉末。

【請求項6】 硬化シリコン粉末がシリコンゴム粉末であることを特徴とする、請求項1記載の複合硬化シリコン粉末。

【請求項7】 平均粒子径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、非架橋のオイルを含有する硬化シリコン粉末を機械的剪断下で無機質微粉末と混合することを特徴とする、請求項1記載の複合硬化シリコン粉末を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化シリコン粉末の表面を無機質微粉末により被覆してなる複合硬化シリコン粉末およびその製造方法に関し、詳しくは、優れた流動性および撥水性を有する複合硬化シリコン粉末、およびこの複合硬化シリコン粉末を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】硬化シリコン粉末は、化粧品、塗料、インキ、熱硬化性有機樹脂、熱可塑性有機樹脂等の添加剤として使用されており、特に、熱硬化性有機樹脂の内部応力緩和剤や有機樹脂フィルムの表面潤滑剤として好適に使用されている。

【0003】このような硬化シリコン粉末を製造する方法としては、例えば、シリコンゴムをグラインダーにより粉砕する方法、液状シリコンゴム組成物をスプレードライヤー等により噴霧した状態で硬化させる方法（特開昭59-68333号公報参照）、液状シリコンゴム組成物を水中に分散させた状態で硬化させる方法（特開昭62-243621号公報、特開昭63-77942号公報、特開昭63-202658号公報、および特開昭64-70558号公報参照）が挙げられる。

【0004】しかし、このようにして得られた硬化シリコン粉末は凝集性が強いために、その流動性が乏し

く、また、これを熱硬化性有機樹脂や熱可塑性有機樹脂等の有機樹脂に均一に分散させることができないという問題があった。

【0005】このため、硬化シリコン粉末の表面を無機質微粉末により被覆して、この流動性を向上させてなる複合硬化シリコン粉末が提案されている（特開平4-348143号公報、特開平5-179144号公報、および特開平7-102075号公報参照）。

【0006】しかし、このようにして得られた複合硬化シリコン粉末は撥水性が乏しく、これを有機樹脂に配合した場合には、有機樹脂に対する親和性が乏しいという問題があった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、優れた流動性および撥水性を有する複合硬化シリコン粉末、およびこの複合硬化シリコン粉末を製造する方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の複合硬化シリコン粉末は、平均粒子径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、非架橋のオイルを含有する硬化シリコン粉末の表面が無機質微粉末により被覆されていることを特徴とする。また、本発明の複合硬化シリコン粉末を製造する方法は、平均粒子径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、非架橋のオイルを含有する硬化シリコン粉末を機械的剪断下で無機質微粉末と混合することを特徴とする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】はじめに、本発明の複合硬化シリコン粉末を詳細に説明する。この複合硬化シリコン粉末とは、表面を無機質微粉末により被覆してなる硬化シリコン粉末のことである。この硬化シリコン粉末の平均粒子径は $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内であり、好ましくは、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内であり、特に好ましくは、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内である。これは、平均粒子径がこの範囲より小さい硬化シリコン粉末の表面に無機質微粉末を被覆することが困難となる傾向があり、一方、この範囲より大きい硬化シリコン粉末を用いてなる複合硬化シリコン粉末は有機樹脂に対する分散性が乏しくなる傾向があるためである。この硬化シリコン粉末としては、例えば、シリコンゲル粉末、シリコンゴム粉末、シリコンレジン粉末が挙げられ、特に、シリコンゴム粉末であることが好ましい。また、この硬化シリコン粉末としては、例えば、付加反応、縮合反応、有機過酸化物、紫外線等により硬化して得られたものであり、特に、付加反応や縮合反応により得られた硬化シリコン粉末であることが好ましい。また、この硬化シリコン粉末の物理的特性は特に限定されず、これがシリコンゴム粉末である場合には、このJIS A硬度が90未満であることが好まし

く、特に、50以下であることが好ましい。

【0010】この硬化シリコン粉末に含有されている非架橋のオイルは、この硬化シリコン粉末中に単に含まれており、この粉末から自然に滲み出たり、また、有機溶剤により抽出可能なオイルのことである。このオイルとしては、例えば、非架橋のシリコンオイル、非架橋の有機オイルが例示される。このシリコンオイルとしては、この硬化シリコン粉末を形成するための硬化反応に関与しなかったシリコンオイルであり、この分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状であることが好ましい。このようなシリコンオイルとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、このジメチルポリシロキサンのメチル基の一部をメチル基以外のアルキル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基に置換したポリシロキサン等の非反応性シリコンオイルが一般的である。また、この硬化シリコン粉末を形成する反応が付加反応である硬化性シリコン組成物中に、非架橋のシリコンオイルを予め含ませておく場合には、上記の非反応性シリコンオイル以外に、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、このジメチルポリシロキサンのメチル基の一部をメチル基以外のアルキル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基に置換したポリシロキサン等のシリコンオイル、さらには、この付加反応に関与し得るが、未反応として残った分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、これらのポリシロキサンのメチル基の一部をメチル基以外のアルキル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基に置換したポリシロキサン等のシリコンオイルが例示される。また、この硬化シリコン粉末を形成する反応が縮合反応である硬化性シリコン組成物中に、非架橋のシリコンオイルを予め含ませておく場合には、上記の非反応性シリコンオイル以外に、この非反応性シリコンオイルのメチル基の一部をアルケニル基に置換したポリシロキサン等のシリコンオイル、さらには、この縮合反応に関与し得るが、未反応として残った分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、このポリシロキサンのメチル基の一部をメチル基以外のアルキル基、アルケニル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基に置換したシリコンオイルが例示される。また、硬化シリコン粉末に後から非架橋のシリコンオイルを含浸する場合には、このシリコンオイルの種類は特に限定されない。

【0011】また、非架橋の有機オイルとしては、流動パラフィン、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸2-オクタリドデシル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸デシル、オレイン酸2-オクタリドデシル、乳酸ミリスチル、乳酸セチル、酢酸ラノリン、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、オレイルアルコール、アボガド油、アルモンド油、オリブ油、カカオ油、ホホバ油、ゴマ油、サフラワ一油、大豆油、ツバキ油、スクワラン、パーシク油、ヒマシ油、ミンク油、綿実油、ヤシ油、卵黄油、牛脂、豚脂、ポリプロピレングリコールモノオレート、ネオペンチルグリコール-2-エチルヘキサノエート等のグリコールエステル油；イソステアリン酸トリグリセライド、椰子油脂脂肪酸トリグリセライド等の多価アルコールエステル油；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル油が例示される。これらの有機オイルは、硬化シリコン粉末を形成するための硬化性シリコン組成物中に予め含ませておくこともできるが、硬化シリコン粉末に含浸することもできる。

【0012】これらの非架橋のオイルは液状であり、この25℃における粘度としては、例えば、1~100, 000センチポイズの範囲内であることが好ましく、さらには、5~50, 000センチポイズの範囲内であることが好ましく、特に、5~10, 000センチポイズの範囲内であることが好ましい。これは、25℃における粘度がこの範囲より小さいオイルは揮発性があり、得られる複合硬化シリコン粉末に継続的な撥水性を付与しにくくなる傾向があり、一方、この範囲より大きいオイルによると、平均粒子径が100μm以下である硬化シリコン粉末を形成しにくくなる傾向があったり、硬化シリコン粉末に含浸しにくくなる傾向があるためである。このような非架橋のオイルとしては、硬化シリコン粉末との親和性が優れ、継続的な撥水性を複合硬化シリコン粉末に付与することができることから、上記のシリコンオイルであることが好ましい。

【0013】この硬化シリコン粉末に含有されている非架橋のオイルの含有量は0.5~80重量%の範囲内であることが好ましく、特に、10~50重量%の範囲内であることが好ましい。これは、この硬化シリコン粉末中の非架橋のオイルの含有量がこの範囲より少なくなると、得られる複合硬化シリコン粉末に十分な撥水性を付与しにくくなる傾向があり、一方、この範囲より多くなると、硬化シリコン粉末の機械的強度が低下したり、得られる複合硬化シリコン粉末から非架橋のオイルが常態においても滲み出してしまう傾向があるためである。

【0014】このような非架橋のオイルを含有する硬化

シリコン粉末を調製する方法としては、例えば、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、非架橋性のオイル、および白金系化合物からなる付加反応硬化性シリコン組成物、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合する水酸基またはアルコキシ基、オキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基等の加水分解性基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子に結合するアルコキシ基、オキシム基、アセトキシ基、アミノキシ基等の加水分解性基を有するシラン系架橋剤、非架橋性のオイル、および有機錫化合物、有機チタン化合物等の縮合反応触媒からなる縮合反応硬化性シリコン組成物、一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、非架橋性のオイル、および有機過酸化物からなる有機過酸化物硬化性シリコン組成物等の硬化性シリコン組成物を硬化させて得られたシリコン硬化物をグラインダー等の粉砕機により粉砕する方法、これらの硬化性シリコン組成物をスプレードライヤ等の噴霧機により噴霧して硬化させる方法、これらの硬化性シリコン組成物を水または界面活性剤水溶液中に分散させて硬化させる方法が挙げられる。

【0015】これらの硬化シリコン粉末を調製する方法の中でも、有機樹脂に対する分散性が優れた球状の硬化シリコン粉末を得ることができることから、これらの硬化性シリコン組成物を水または界面活性剤水溶液中に分散させて硬化させる方法が特に好ましい。一般に、水中で調製され、界面活性剤を付着しているような、非架橋のオイルを含有しない硬化シリコン粉末は親水性があり、この表面を無機質微粉末で被覆しても撥水性を付与することが困難であるが、本発明の複合硬化シリコン粉末のように、非架橋のオイルを含有する硬化シリコン粉末を用いることにより、得られる複合硬化シリコン粉末に著しい撥水性を付与することができる。この硬化性シリコン組成物の水分散液を調製するためには、例えば、ホモジナイザー、コロイドミル等の攪拌装置や超音波振動機等の混合装置を用いることができる。この際、これらの硬化性シリコン組成物を用いて水系分散液を調製する前に、これらの硬化性シリコン組成物を予め冷却して、これらの硬化性を制御することが好ましい。また、この水分散液中で、これらの硬化性シリコン組成物を粒子状として安定させるためには界面活性剤の水溶液を用いることが好ましい。この界面活性剤の添加量としては硬化性シリコン組成物100重量部に対して0.1~20重量部であることが好ましく、特に、0.5~10重量部であることが好ましい。また、水の添加量としては、硬化性シリコン組成物100重量部に対して40~2000重量部であることが好ましく、特に、40~1000重量部であることが好

ましい。これは、水の添加量が硬化性シリコン組成物100重量部に対して40重量部未満であると均一な硬化性シリコン組成物の水系分散液を形成することが困難であり、また、これが2000重量部をこえると、硬化シリコン粉末の生産性が著しく悪化するためである。また、使用する水は硬化性シリコン組成物の水系分散液が安定しやすいことから、金属イオンやハロゲンイオンが少なく、この電気伝導度が $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましく、特に、この電気伝導度が $0.5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であるイオン交換水であることが好ましい。

【0016】次いで、上記の方法により調製された硬化性シリコン組成物の水系分散液を、加熱または室温で放置することにより、この水系分散液中の硬化性シリコン組成物を硬化させて、硬化シリコン粉末の水分散液を調製することができる。この硬化性シリコン組成物の水系分散液を加熱する場合には、その加熱温度は $100^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、特に、 $10\sim95^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。また、この硬化性シリコン組成物の水系分散液を加熱する方法としては、例えば、この水系分散液を直接加熱する方法、この水系分散液を熱水中へ添加する方法が挙げられる。次いで、この硬化シリコン粉末の水分散液から水を除去することにより硬化シリコン粉末を調製することができる。この硬化シリコン粉末の水系分散液から水を除去する方法としては、例えば、真空乾燥機、熱風循環式オーブン、スプレードライヤーが挙げられる。

【0017】次に、この硬化シリコン粉末の表面を被覆するための無機質微粉末としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン等の金属酸化物微粉末；窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物微粉末；その他、硫化物微粉末、塩化物微粉末が挙げられ、特に、金属酸化物微粉末であることが好ましい。また、これらの無機質微粉末の表面をオルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により予め疎水化処理したものを用いてもよい。

【0018】この無機質微粉末の粒子径としては、この硬化シリコン粉末の表面を被覆するのに十分な粒子径であり、具体的には、硬化シリコン粉末の平均粒子径に対して $1/10$ 以下の粒子径であることが好ましく、具体的には、この比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0019】次に、本発明の複合硬化シリコン粉末を製造する方法を詳細に説明する。本発明の製造方法は、平均粒子径が $0.1\sim500\mu\text{m}$ であり、非架橋のオイルを含有する硬化シリコン粉末を機械的剪断下で無機質微粉末と混合することを特徴とする。この機械的剪断下でこれらの粉末を混合する装置としては、例えば、ヘンシェルンミキサー、スーパーミキサーが挙げられる。

また、これらの粉末を混合する際の温度としては特に限定されず、例えば、室温下で行うこともできる。また、この混合時間としては、流動性の乏しい硬化シリコン粉末が、この表面に無機質微粉末を被覆することにより流動性を示すようになるので、この状態の変化を観察することにより適宜求めることが必要である。

【0020】本発明の製造方法において、無機質微粉末の添加量としては、この硬化シリコン粉末の表面を被覆するに十分な量であればよく、また、硬化シリコン粉末に含有されている非架橋のオイルの含有量によっても異なるが、一般には、硬化シリコン粉末100重量部に対して0.1～100重量部であることが好ましく、特に、1～50重量部であることが好ましい。

【0021】本発明の複合硬化シリコン粉末は、優れた流動性および攪水性を有するために有機化合物や有機樹脂に対する親和性や分散性が優れているので、塗料や有機樹脂等の添加剤や改質剤として利用することができる。

【0022】

【実施例】本発明の複合硬化シリコン粉末およびその製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃において測定した値である。また、硬化シリコン粉末および複合硬化シリコン粉末の特性は次のようにして測定した。

〔硬化シリコン粉末のJIS A硬さ〕硬化性シリコン組成物をシート状に硬化させて、この硬さをJIS K 6301に規定されるJIS A硬度計により測定した。

〔硬化シリコン粉末中の非架橋のオイルの含有量〕硬化シリコン粉末100gにトルエン1000gを加えて分散液を調製し、この分散液を攪拌機、例えば、ホモディスパーを用いて1000rpmで10分間、さらに500rpmで10分間攪拌した後、これを室温で12時間静置した。その後、この分散液を再びホモディスパーを用いて500rpmで10分間攪拌した。この分散液を濾紙により濾過して濾液を採取した。そして、濾紙に残った硬化シリコン粉末にトルエン750gを加えて分散液を調製し、この分散液をホモディスパーを用いて1000rpmで10分間攪拌した。この分散液を濾紙により濾過して濾液を採取した。この濾液を先に採取した濾液と合わせて、エバポレータを用いて80℃で70mmHgの条件下でトルエンを留去した。得られたオイルの粘度、および重量を測定した。また、このオイルをプロトン核磁気共鳴スペクトル分析、ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析、および赤外分光分析して、このオイルの成分を特定した。

〔硬化シリコン粉末の平均粒子径〕光学顕微鏡に接続した画像処理装置により硬化シリコン粉末の平均粒子径を測定した。

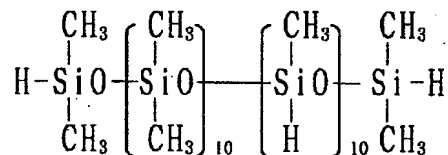
〔硬化シリコン粉末または複合硬化シリコン粉末の

流動性〕硬化シリコン粉末または複合硬化シリコン粉末をアルパイン社製エアジェットシーブふるい機を使用して、100メッシュ（目開き＝150μm）にてメッシュオンした、これらの粉末の重量%を測定することにより評価した。

〔硬化シリコン粉末または複合硬化シリコン粉末の攪水性〕100mlの水に硬化シリコン粉末または複合硬化シリコン粉末1gを加えて、これを攪拌機で混合した。硬化シリコン粉末または複合硬化シリコン粉末が水になじまず、水面に浮いたままているものを攪水性として（○）で示し、また、水になじんで水中に沈降したり、水中で浮遊しているものを親水性として（×）で示した。

【0023】〔参考例1〕分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基当量＝8000）28重量部、粘度が20センチポイズである、式：

【化1】

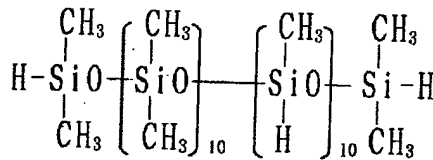


で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体7重量部、および粘度が100センチポイズである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン15重量部を均一に混合して組成物(I)を調製した。また、上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン33重量部、粘度が100センチポイズである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン16重量部、および塩化白金酸のイソプロパノール溶液（上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの100重量部に対して白金金属として重量単位で20ppmとなる量）を均一に混合して組成物(II)を調製した。次に、上記の組成物(I)と組成物(II)の全量を5℃において均一に混合してシリコンゴム組成物を調製して、これを25℃の純水（電気伝導度＝0.2μS/cm）200重量部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（HLB＝13.1）4重量部からなる水溶液に速やかに混合して、これをホモジナイザー（300kgf/cm<sup>2</sup>）により混合して、均一なシリコンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このシリコンゴム組成物の水系エマルジョンを30℃で6時間静置して、このシリコンゴム組成物を硬化させることにより、シリコンゴム粉末の水分散液を調製した。このシリコンゴム粉末の水分散液を80℃で1時間加熱した後、これをスプレードライヤー

により乾燥することにより平均粒子径が $5\mu\text{m}$ である球状のシリコーンゴム粉末(A)を調製した。このシリコーンゴム粉末(A)はJIS A硬さが20であり、粘度100センチポイズの非架橋のオイルを30重量%含有しており、このオイルは分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンからなっていた。このシリコーンゴム粉末(A)の特性を表1に示した。

【0024】[参考例2] 分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基当量=4000)20重量部、粘度が20センチポイズである、式：

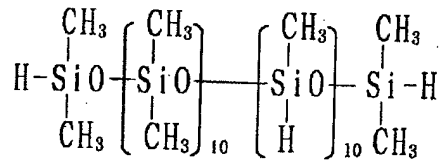
【化2】



で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキシサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体11重量部、および粘度が30センチポイズである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン30重量部を均一に混合して組成物(III)を調製した。また、上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン50重量部および塩化白金酸のイソプロパノール溶液(上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの100重量部に対して白金金属として重量単位で20ppmとなる量)を均一に混合して組成物(IV)を調製した。次に、上記の組成物(III)と組成物(IV)の全量を5℃において均一に混合してシリコーンゴム組成物を調製して、これを25℃の純水(電気伝導度=0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ )200重量部およびポリオキシエチレンニルフェニルエーテル(HLB=13.1)4重量部からなる水溶液中に速やかに混合して、これをホモジナイザー(300kgf/cm<sup>2</sup>)により混合して、均一なシリコーンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このシリコーンゴム組成物の水系エマルジョンを30℃で6時間静置して、このシリコーンゴム組成物を硬化させることにより、シリコーンゴム粉末の水分散液を調製した。その後、このシリコーンゴム粉末の水分散液を80℃で1時間加熱して、これを120℃のオーブンにより乾燥することにより平均粒子径が $4\mu\text{m}$ である球状のシリコーンゴム粉末(B)を調製した。このシリコーンゴム粉末(B)はJIS A硬さが25であり、粘度30センチポイズの非架橋のオイルを28重量%含有しており、このオイルは分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンからなっていた。このシリコーンゴム粉末(B)の特性を表1に示した。

【0025】[参考例3] 分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基当量=8000)28重量部および粘度が20センチポイズである、式：

【化3】



で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキシサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体7重量部を均一に混合して組成物(V)を調製した。また、上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン33重量部および塩化白金酸のイソプロパノール溶液(上記の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの100重量部に対して白金金属として重量単位で20ppmとなる量)を均一に混合して組成物(VI)を調製した。次に、上記の組成物(V)と組成物(VI)の全量を5℃において均一に混合してシリコーンゴム組成物を調製して、これを25℃の純水(電気伝導度=0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ )200重量部およびポリオキシエチレンニルフェニルエーテル(HLB=13.1)4重量部からなる水溶液中に速やかに混合して、これをホモジナイザー(300kgf/cm<sup>2</sup>)により混合して、均一なシリコーンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このシリコーンゴム組成物の水系エマルジョンを30℃で6時間静置して、このシリコーンゴム組成物を硬化させることにより、シリコーンゴム粉末の水分散液を調製した。このシリコーンゴム粉末の水分散液を80℃で1時間加熱した後、これをスプレードライヤーにより乾燥することにより平均粒子径が $5\mu\text{m}$ である球状のシリコーンゴム粉末(C)を調製した。このシリコーンゴム粉末(C)を念のためトルエンにより洗浄した。このシリコーンゴム粉末(C)はJIS A硬さが40であり、非架橋のオイルを含有していなかった。このシリコーンゴム粉末(C)の特性を表1に示した。

【0026】[実施例1] 参考例1で調製したシリコーンゴム粉末(A)100重量部と非晶質シリカ微粉末(比表面積=130m<sup>2</sup>/g)4重量部とをヘンシェルミキサーにより2000rpmで20分間混合して、表面を非晶質シリカ微粉末により被覆した複合シリコーンゴム粉末(D)を調製した。この複合シリコーンゴム粉末(D)の特性を表1に示した。

【0027】[実施例2] 参考例1で調製したシリコーンゴム粉末(A)100重量部とヘキサメチルジシラザンにより表面処理された疎水性酸化チタン微粉末(粒子径=0.03~0.05 $\mu\text{m}$ 、比表面積=30~40m<sup>2</sup>



／g) 8重量部とをヘンシェルミキサーにより2000rpmで20分間混合して、表面を疎水性酸化チタン微粉末により被覆した複合シリコーンゴム粉末(E)を調製した。この複合シリコーンゴム粉末(E)の特性を表1に示した。

【0028】[実施例3] 参考例2で調製したシリコーンゴム粉末(B) 100重量部と非晶質シリカ微粉末(比表面積=130m<sup>2</sup>/g) 4重量部とをヘンシェルミキサーにより2000rpmで20分間混合して、表面を非晶質シリカ微粉末により被覆した複合シリコーンゴム粉末(F)を調製した。この複合シリコーンゴム粉末(F)の特性を表1に示した。

【0029】[比較例1] 参考例3で調製したシリコーンゴム粉末(C) 100重量部と非晶質シリカ微粉末(比表面積=130m<sup>2</sup>/g) 4重量部とをヘンシェルミキ

サーにより2000rpmで20分間混合して、表面を非晶質シリカ微粉末により被覆した複合シリコーンゴム粉末(G)を調製した。この複合シリコーンゴム粉末(G)の特性を表1に示した。

【0030】[比較例2] 参考例3で調製したシリコーンゴム粉末(C) 100重量部とジメチルジクロロシランにより表面処理された疎水性非晶質シリカ粉末(表面のシラノール基密度=1.2個/100Å<sup>2</sup>、一次粒子径=16mμ、比表面積=120m<sup>2</sup>/g) 5重量部とをヘンシェルミキサーにより2000rpmで20分間混合して、表面を疎水性非晶質シリカ微粉末により被覆した複合シリコーンゴム粉末(H)を調製した。この複合シリコーンゴム粉末(H)の特性を表1に示した。

【0031】

【表1】

	参 考 例			本 発 明			比 較 例	
シリコーンゴム粉末	A	B	C					
複合シリコーンゴム粉末				D	E	F	G	H
平均粒子径 (μm)	5	4	5	5	5	4	5	5
流動性 メッシュオン (重量%)	>95	>95	>95	<5	<5	<5	<5	<5
撥水性	×	×	×	○	○	○	×	×

【0032】

【発明の効果】本発明の複合硬化シリコーン粉末は優れた流動性および撥水性を有するという特徴がある。ま

た、本発明の製造方法は、このような複合硬化シリコーン粉末を製造することができるという特徴がある。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**